

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 53 554.6

Anmeldetag: 30. Oktober 2001

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Wäßrige „3in1“-Geschirrspülmittel II

Zusatz: zu DE 101 33 137.1

IPC: C 11 D 3/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trademark Office.

Ebert

Henkel KGaA
VTP
Semrau / BL
22.10.2001

Patentanmeldung

H 5451

„Wäßrige „3in1“-Geschirrspülmittel II“

Die vorliegende Erfindung ist eine Zusatzanmeldung zur deutschen Patentanmeldung DE 101 33 137.1 vom 07.07.2001. Die Stammanmeldung betrifft flüssige Mittel zum Reinigen von Geschirr in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine, insbesondere waserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel zum maschinellen Geschirrspülen.

Gegenstand der Stammanmeldung sind gießbare Produkte, welche als sogenannte „3in1“-Produkte die herkömmlichen Reiniger, Klarspüler und eine Salzersatzfunktion in sich vereinen, genauer flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend

- a) 20 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Gerüststoffe,
- b) 0,1 bis 70 Gew.-% an Copolymeren aus
 - i) ungesättigten Carbonsäuren
 - ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren
 - iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren
- c) 5 bis 30 Gew.-% nichtionische(s) Tensid(e).

Die vorliegende Erfindung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel der Stammanmeldung, die im Hinblick auf Korrosionsschutz an Metalloberflächen (insbesondere an Silberoberflächen) und/oder im Hinblick auf den Schutz gläsernen Spülguts vor Glaskorrosion weiter verbessert wurden. Sie betrifft weiterhin vom Verbraucher einfach zu dosierende Angebotsformen der Mittel der Stammanmeldung in geeigneten Verpackungen.

In einer ersten Ausführungsform betrifft diese Zusatzanmeldung Mittel der Stammanmeldung, die im Hinblick auf Korrosionsschutz an Metalloberflächen (insbesondere an Silberoberflächen) weiter verbessert wurden.

Es ist eine allgemein bekannte Tatsache, daß Silber, auch dann, wenn es nicht in Gebrauch ist, "anläuft". Es ist nur eine Frage der Zeit, bis es dunkle, bräunliche, bläuliche bis blauschwarze Flecken bekommt oder sich insgesamt verfärbt und damit im üblichen Sprachgebrauch "angelaufen" ist. Auch bei der maschinellen Reinigung von Tafelsilberoberflächen auf Silber kann hier auf schwefelhaltige Substanzen, die im Spülwasser gelöst bzw. dispergiert sind, reagieren, denn bei der Reinigung von Geschirr in Haushaltsgeschirrspülmaschinen (HGSM) werden Speisereste und damit u. a. auch Senf, Erbsen, Ei und sonstige schwefelhaltige Verbindungen wie Cystin und Cystein in die Spülflotte eingebracht. Auch die während des maschinellen Spülens viel höheren Temperaturen und die längeren Kontaktzeiten mit den schwefelhaltigen Speiseresten begünstigen im Vergleich zum manuellen Spülen das Anlaufen von Silber. Durch den intensiven Reinigungsprozeß in der Spülmaschine wird die Silberoberfläche außerdem vollständig entfettet und dadurch empfindlicher gegenüber chemischen Einflüssen.

Bei der Anwendung aktivchlorhaltiger Reiniger kann das Anlaufen durch schwefelhaltige Verbindungen weitgehend verhindert werden, da diese Verbindungen durch Oxidation der sulfidischen Funktionen in Sekundärreaktion zu Sulfonen oder Sulfaten umgesetzt werden.

Das Problem des Silberanlaufens wurde jedoch wieder aktuell, als alternativ zu den Aktivchlorverbindungen Aktivsauerstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumperborat oder Natriumpercarbonat eingesetzt wurden, welche zur Beseitigung bleichbarer Ansammlungen, wie beispielsweise Teeflecken/Teebeläge, Kaffeerückstände, Farbstoffe aus Gemüse, Lippenstiftreste und dergleichen dienen.

Diese Aktivsauerstoffverbindungen werden zusammen mit Bleichaktivatoren vor allem in modernen niederalkalischen maschinellen Spülmitteln der neuen Reinigergeneration eingesetzt. Diese modernen Mittel bestehen im allgemeinen aus den folgenden Funktionsbausteinen: Builderkomponente (Komplexbildner/Dispergiermittel), Alkaliträger, Bleichsystem (Bleichmittel + Bleichaktivator), Enzyme und Netzmittel (Tenside).

Auf die veränderten Rezepturparameter der neuen aktivchlorfreien Reinigergeneration mit abgesenkten pH-Werten und aktivierter Sauerstoffbleiche reagieren die Silberoberflächen grundsätzlich empfindlicher. Während des maschinellen Spülens setzen diese Mittel im Reinigungsgang das eigentlich bleichende Agens Wasserstoffperoxid bzw. Aktivsauerstoff frei. Die bleichende Wirkung der aktivsauerstoffhaltigen Reiniger wird durch Bleichaktivatoren verstärkt, so daß schon bei niedrigen Temperaturen eine gute Bleichwirkung erzielt wird. In Gegenwart dieser Bleichaktivatoren bildet sich als reaktive Zwischenverbindung Peressigsäure. Unter diesen veränderten Spülbedingungen bilden sich in Gegenwart von Silber nicht nur sulfidische, sondern durch den oxidierenden Angriff der intermediär gebildeten Peroxide bzw. des Aktivsauerstoffs bevorzugt oxidische Beläge auf den Silberoberflächen. Unter hoher Salzbelastung können zusätzlich chloridische Beläge entstehen. Verstärkt wird das Anlaufen des Silbers außerdem durch höhere Restwasserhärten während des Reinigungsganges.

Die genannten Probleme können mit den erfindungsgemäßen Mitteln der Stammanmeldung noch besser gelöst werden, wenn zusätzlich zu den in der Stammanmeldung beschriebenen organischen Silberschutzmitteln oder an ihrer Stelle bestimmte Korrosionsinhibitoren in die Mittel inkorporiert werden. Ein erster Gegenstand dieser Zusatzanmeldung sind daher flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 33 137.1, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich eine oder mehrere redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe enthält, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Anstelle von oder zusätzlich zu den in der Stammanmeldung beschriebenen Silberschutzmitteln, beispielsweise den Benzotriazolen, werden erfindungsgemäß redoxaktive Substanzen eingesetzt. Diese Substanzen sind anorganische redoxaktive Substanzen aus den genannten Gruppen, wobei Metallsalze und/oder Metallkomplexe bevorzugt sind, bei denen die Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

Die verwendeten Metallsalze bzw. Metallkomplexe sollen zumindest teilweise in Wasser löslich sein. Die zur Salzbildung geeigneten Gegenionen umfassen alle üblichen ein-, zwei-, oder dreifach negativ geladenen anorganischen Anionen, z. B. Oxid, Sulfat, Nitrat, Fluorid, aber auch organische Anionen wie z. B. Stearat.

Metallkomplexe im Sinne der Erfindung sind Verbindungen, die aus einem Zentralatom und einem oder mehreren Liganden sowie gegebenenfalls zusätzlich einem oder mehreren der o.g. Anionen bestehen. Das Zentralatom ist eines der o.g. Metalle in einer der o.g. Oxidationsstufen. Die Liganden sind neutrale Moleküle oder Anionen, die ein- oder mehrzählig sind; der Begriff "Liganden" im Sinne der Erfindung ist z.B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1990, Seite 2507" näher erläutert. Ergänzen sich in einem Metallkomplex die Ladung des Zentralatoms und die Ladung des/der Liganden nicht auf Null, so sorgt, je nachdem, ob ein kationischer oder ein anionischer Ladungsüberschuß vorliegt, entweder eines oder mehrere der o.g. Anionen oder ein oder mehrere Kationen, z. B. Natrium-, Kalium-, Ammoniumionen, für den Ladungsausgleich. Geeignete Komplexbildner sind z.B. Citrat, Acetylacetonat oder 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat.

Die in der Chemie geläufige Definition für "Oxidationsstufe" ist z.B. in "Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York, 9. Auflage, 1991, Seite 3168" wiedergegeben.

Besonders bevorzugte Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind ausgewählt aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat , Mn(II)-stearat , $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$, $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$, V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Ce(NO}_3)_3$ sowie deren Gemische., so daß bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel dadurch gekennzeichnet sind, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat , Mn(II)-stearat , $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$, $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$, V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Ce(NO}_3)_3$.

Bei diesen Metallsalzen bzw. Metallkomplexen handelt es sich im allgemeinen um handelsübliche Substanzen, die zum Zwecke des Silberkorrosions-Schutzes ohne vorherige Reinigung in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können. So ist z.B. das aus der SO_3 -Herstellung (Kontaktverfahren) bekannte Gemisch aus fünf- und vierwertigem Vanadium (V_2O_5 , VO_2 , V_2O_4) geeignet, ebenso wie das durch Verdünnen einer $\text{Ti(SO}_4)_2$ -Lösung entstehende Titanylsulfat, TiOSO_4 .

Die anorganischen redoxaktiven Substanzen, insbesondere Metallsalze bzw. Metallkomplexe sind vorzugsweise gecoatet, d.h. vollständig mit einem wasserdichten, bei den Reinigungstemperaturen aber leichtlöslichen Material überzogen, um ihre vorzeitige Zersetzung oder Oxidation bei der Lagerung zu verhindern. Bevorzugte Coatingmaterialien, die nach bekannten Verfahren, etwa Schmelzcoatingverfahren nach Sandwik aus der Lebensmittelindustrie, aufgebracht werden, sind Paraffine, Mikrowachse, Wachse natürlichen Ursprungs wie Carnaubawachs, Candellilawachs, Bienenwachs, höherschmelzende Alkohole wie beispielsweise Hexadecanol, Seifen oder Fettsäuren. Dabei wird das bei Raumtemperatur feste Coatingmaterial in geschmolzenem Zustand auf das zu coatende Material aufgebracht, z.B. indem feinteiliges zu coatendes Material in kontinuierlichem Strom durch eine ebenfalls kontinuierlich erzeugte Sprühnebelzone des geschmolzenen Coatingmaterials geschleudert wird. Der Schmelzpunkt muß so gewählt sein, daß sich das Coatingmaterial während der Silberbehandlung leicht löst bzw. schnell aufschmilzt. Der Schmelzpunkt sollte idealerweise im Bereich zwischen 45°C und 65°C und bevorzugt im Bereich 50°C bis 60°C liegen.

Die genannten Metallsalze und/oder Metallkomplexe sind in den erfindungsgemäßen flüssigen wäßrigen maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft diese Zusatzanmeldung Mittel der Stammanmeldung, die im Hinblick auf den Korrosionsschutz an Glasoberflächen weiter verbessert wurden.

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung eines maschinellen Geschirrspülmittels ist neben dessen Reinigungsleistung das optische Erscheinungsbild des trockenen Geschirrs nach erfolgter Reinigung. Eventuell auftretende Calciumcarbonat-Ablagerungen auf Geschirr oder im Maschineninnenraum können beispielsweise die Kundenzufriedenheit beeinträchtigen und haben damit ursächlichen Einfluß auf den wirtschaftlichen Erfolg eines derartigen Reinigungsmittels. Ein weiteres seit langem bestehendes Problem beim maschinellen Geschirrspülen ist die Korrosion von Glasspülgut, die sich in der Regel durch Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch durch ein Irisieren der Glasoberfläche äußern kann. Die beobachteten Effekte beruhen dabei im wesentlichen auf zwei Vorgängen, dem Austritt von Alkali- und Erdalkalitionen aus dem Glas in Verbindung

mit einer Hydrolyse des Silikat-Netzwerks, zum anderen in einer Ablagerung silikatischer Verbindungen auf der Glasoberfläche.

Die genannten Probleme können mit den erfindungsgemäßen Mitteln der Stammanmeldung noch besser gelöst werden, wenn zusätzlich zu den in der Stammanmeldung beschriebenen Inhaltsstoffen bestimmte Glaskorrosionsinhibitoren in die Mittel inkorporiert werden. Ein zweiter Gegenstand dieser Zusatzanmeldung sind daher flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 33 137.1, die zusätzlich ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe enthalten.

Eine bevorzugte Klasse von Verbindungen, die zur Verhinderung der Glaskorrosion den erfindungsgemäßen Mitteln der Stammanmeldung zugesetzt werden können, sind unlösliche Zinksalze. Diese können sich während des Geschirrspülvorgangs an der Glasoberfläche anlagern und verhindern dort das in Lösung gehen von Metallionen aus dem Glasnetzwerk sowie die Hydrolyse der Silikate. Zusätzlich verhindern diese unlöslichen Zinksalze auch die Ablagerung von Silikat auf der Glasoberfläche, so daß das Glas vor den vorstehend geschilderten Folgen geschützt ist.

Unlösliche Zinksalze im Sinne dieser bevorzugten Ausführungsform sind Zinksalze, die eine Löslichkeit von maximal 10 Gramm Zinksalz pro Liter Wasser bei 20°C besitzen. Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugte unlösliche Zinksalze sind Zinksilikat, Zinkcarbonat, Zinkoxid, basisches Zinkcarbonat ($\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), Zinkhydroxid, Zinkoxalat, Zinkmonophosphat ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), und Zinkpyrophosphat ($\text{Zn}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$).

Die genannten Zinkverbindungen werden in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen eingesetzt, die einen Gehalt der Mittel an Zinkionen zwischen 0,02 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, bewirken. Der exakte Gehalt der Mittel am Zinksalz bzw. den Zinksalzen ist naturgemäß abhängig von der Art der Zinksalze – je weniger löslich das eingesetzte Zinksalz ist, umso höher sollte dessen Konzentration in den erfindungsgemäßen Mitteln sein.

Da die unlöslichen Zinksalze während des Geschirreinigungsverfahrens größtenteils unverändert bleiben, ist die Partikelgröße der Salze ein zu beachtendes Kriterium, damit die

Salze nicht auf Glaswaren oder Maschinenteilen anhaften. Hier sind erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen die unlöslichen Zinksalze eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.

Wenn die maximale Partikelgröße der unlöslichen Zinksalze unterhalb 1,7 mm liegt, sind unlösliche Rückstände in der Geschirrspülmaschine nicht zu befürchten. Vorzugsweise hat das unlösliche Zinksalz eine mittlere Partikelgröße, die deutlich unterhalb dieses Wertes liegt, um die Gefahr unlöslicher Rückstände weiter zu minimieren, beispielsweise eine mittlere Partikelgröße kleiner 250 µm. Dies gilt wiederum umso mehr, je weniger das Zinksalz löslich ist. Zudem steigt die glaskorrosionsinhibierende Effektivität mit sinkender Partikelgröße. Bei sehr schlecht löslichen Zinksalzen liegt die mittlere Partikelgröße vorzugsweise unterhalb von 100 µm. Für noch schlechter lösliche Salze kann sie noch niedriger liegen; beispielsweise sind für das sehr schlecht lösliche Zinkoxid mittlere Partikelgrößen unterhalb von 100 µm bevorzugt.

Eine weitere bevorzugte Klasse von Verbindungen sind Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure. Diese bewirken, daß auch bei wiederholter Benutzung die Oberflächen gläsernen Spülguts nicht korrosiv verändert, insbesondere keine Trübungen, Schlieren oder Kratzer aber auch kein Irisieren der Glasoberflächen verursacht werden.

Erfindungsgemäße Mittel der Stammanmeldung, die diese Stoffe enthalten, sind ebenfalls bevorzugt. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel, die ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure enthalten, sind weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Zusatzanmeldung.

Obwohl erfindungsgemäß alle Magnesium- und/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in den beanspruchten Mitteln enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Innerhalb dieser

Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacosansäure (Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure).

Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2-Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure), 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesionsäure).

Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenylelessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).

Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.

Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere.

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinkacetat und das Zinkgluconat:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Mittel wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer orga-

nischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinkacetat und/oder Zinkcitrat handelt. Auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat sind bevorzugt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugtes Mittel enthält Zinksalz in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. Zink in oxidiert Form (berechnet als Zn^{2+}) in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft diese Zusatzanmeldung Mittel der Stammanmeldung, die im Hinblick auf die Dosierbarkeit durch den Verbraucher weiter verbessert wurden.

Die erfindungsgemäßen wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmittel zum maschinellen Geschirrspülen können dem Verbraucher in herkömmlichen Behältern, beispielsweise Flaschen, Schraubgläsern, Kanistern, Ballons, Bechern oder Spritzgefäßen angeboten werden, aus denen er diese zur Anwendung dosiert. Höherviskose Produkte können auch in Tuben oder Dosierspendern wie sie von Zahnpasta oder Dichtungsmassen bekannt sind, angeboten werden. Solche Behälter werden heute üblicherweise aus nicht wasserlöslichen Polymeren gefertigt und können beispielsweise aus allen üblichen wasserunlöslichen Verpackungsmaterialien bestehen, die dem Fachmann auf diesem Gebiet wohlbekannt sind. Als bevorzugte Polymere sind dabei insbesondere Kunststoffe auf Kohlenwasserstoff-Basis zu nennen. Zu den besonders bevorzugten Polymeren gehören Polyethylen, Polypropylen (weiter bevorzugt orientiertes Polypropylen) und Polymer-Mischungen wie beispielsweise Mischungen der genannten Polymere mit Polyethylenterephthalat. Weiter kommen auch eines oder mehrere Polymere aus der Gruppe Polyvinylchlorid, Polysulfone, Polyacetale, wasserunlösliche Cellulosederivate, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat sowie Mischungen der genannten Polymere oder die genannten Polymere umfassende Copolymere in Frage.

Es kann aber auch gewünscht sein, dem Verbraucher vorportionierte erfindungsgemäße Mittel an die Hand zu geben, damit er die ihm von der Angebotsform „Tablette“ her bekannten Dosiervorteile nutzen und mit der schnellen Löse- und Freisetzungsgeschwindigkeit

keit sowie den Leistungsvorteilen der erfindungsgemäßen Mittel kombinieren kann. Solche vorportionierten erfindungsgemäßen Mittel können ebenfalls in wasserunlöslichen Verpackungen vorliegen, so daß der Verbraucher diese vor der Benutzung in geeigneter Weise öffnen muß. Es ist aber auch möglich und bevorzugt, portionierte erfindungsgemäße Mittel so zu verpacken, daß der Verbraucher sie ohne weitere Handhabungsschritte direkt, d.h. mitsamt der Verpackung, in die Geschirrspülmaschine geben kann. Solche Verpackungen umfassen wasserlösliche oder -zersetzbare Verpackungen wie Beutel aus wasserlöslicher Folie (sogenannte Pouches), Beutel oder andere Verpackungen aus wasserlöslichen oder -zersetzbaren Vliesen oder auch flexible oder starre Körper aus wasserlöslichen Polymeren, vorzugsweise in Form befüllter Hohlkörper, welche beispielsweise durch Tiefziehen, Spritzgießen, Blasformen, Kalandrieren usw. hergestellt werden können.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 33 137.1, die portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind.

Bevorzugt umfassen erfindungsgemäße wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel eine ganz oder teilweise in Wasser lösliche Umhüllung. Die Form der Umhüllung ist nicht auf bestimmte Formen beschränkt. Grundsätzlich kommen alle archimedischen und platonischen Körper, also dreidimensionale Formkörper, als Formen der Umhüllung infrage. Beispiele für die Form der Umhüllung sind Kapseln, Würfel, Kugeln, eiförmige Formkörper, Quader, Kegel, Stäbe oder Beutel. Auch Hohlkörper mit einem oder mehreren Kompartimenten sind als Umhüllung für die wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmittel geeignet. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung haben die Umhüllungen die Form von Kapseln, wie sie beispielsweise auch in der Pharmazie zur Verabreichung von Arzneimitteln verwendet werden, von Kugeln oder von Beuteln. Letztere sind vorzugsweise an zumindest einer Seite verschweißt oder verklebt, wobei als Kleber in besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ein Kleber verwendet wird, der wasserlöslich ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel teilweise oder vollständig umgebende wasserlösliche Polymer-Material eine wasserlösliche Verpackung. Darunter wird ein flächig ausgebildetes Teil verstanden, das das wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel teilweise oder voll-

ständig umgibt. Die exakte Form einer derartigen Verpackung ist nicht kritisch und kann den Gebrauchsgegebenheiten weitgehend angepaßt werden. Es kommen beispielsweise zu verschiedenen Formen (wie Schläuchen, Kissen, Zylindern, Flaschen, Scheiben o.ä.) gearbeitete verarbeitete Kunststoff-Folien oder -Platten, Kapseln und andere denkbare Formen in Frage. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen, Kissen o. ä. verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit Teilportionen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel oder mit den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln selbst befüllt wurden.

Weiter bevorzugt sind erfindungsgemäß aufgrund der ausgezeichneten den gewünschten physikalischen Bedingungen anpaßbaren Eigenschaften Kunststoff-Folienverpackungen aus wasserlöslichen Polymer-Materialien. Derartige Folien sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt.

Zusammenfassend sind sowohl Hohlkörper beliebiger Gestalt, die durch Spritzgießen, Flaschenblasen, Tiefziehen usw. hergestellt werden können, als auch Hohlkörper aus Folien, insbesondere Beutel (sogenannte Pouches) als Verpackungen für portionierte erfindungsgemäße Mittel bevorzugt. Bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel sind somit dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, daß die eine oder mehreren Umfassung(en) abgeschlossen ist/sind. Dies bringt den Vorteil mit sich, daß die wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmittel optimal gegen Einflüsse der Umwelt, insbesondere gegen Feuchtigkeit geschützt sind. Außerdem läßt sich mit diesen abgeschlossenen Umfassungen die Erfindung dahingehend weiterentwickeln, daß die Reinigungsmittel zum Schutz des Inhalts der Umfassung(en) vor Feuchtigkeit wenigstens ein Gas enthalten, siehe unten.

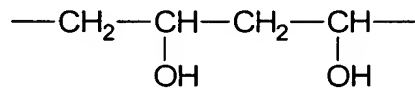
Als Materialien für die ganz oder teilweise wasserlösliche Umhüllung kommen grundsätzlich alle Materialien infrage, die sich unter den gegebenen Bedingungen eines Waschvorgangs, Spülvorgangs oder Reinigungsvorgangs (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an waschaktiven Komponenten) in wäßriger Phase vollständig oder teilweise lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cel-

lulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, insbesondere modifizierte Stärken, und Mischungen (Polymerblends, Verbünde, Koextrudate etc.) der genannten Materialien zugehören. Besonders bevorzugt sind Gelatine und Polyvinylalkohole sowie die genannten beiden Materialien jeweils im Verbund mit Stärke oder modifizierter Stärke. Es kommen auch anorganische Salze und Mischungen daraus als Materialien für die zumindest teilweise wasserlösliche Umhüllung infrage.

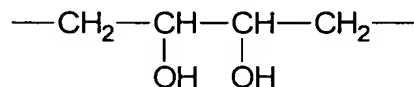
Bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.

„Polyvinylalkohole“ (Kurzzeichen PVAL, gelegentlich auch PVOH) ist dabei die Bezeichnung für Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen (ca. 2%) auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis

100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden als Materialien für die Umhüllung Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäß bevorzugt ist, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol⁻¹ liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden

Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88 sowie Mowiol® 8-88.

Weitere als Material für die Hohlkörper besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol® 205	88	15 – 27	230
Vinex® 2019	88	15 – 27	170
Vinex® 2144	88	44 - 65	205
Vinex® 1025	99	15 – 27	170
Vinex® 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer® 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer® LL02	41 – 51	17.700	100

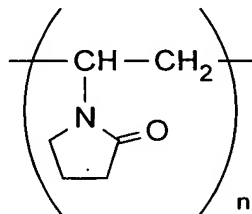
Weitere als Material für die Hohlform geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL® 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX® 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol® NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus PVAL und Stärke.

Weiterhin läßt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

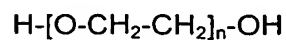
Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Grad-genau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2.500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroscopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel



die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder

Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel, deren Verpackung aus zumindest zum Teil wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und Mischungen hieraus besteht.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1.200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umhüllungen der Waschmittel-, Spülmittel- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate geeignet, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5.000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei

beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Umhüllungen aus zumindest partiell wasserlöslicher Folie enthalten mindestens ein Polymer mit einer Molmasse zwischen 5.000 und 500.000 g/Mol, vorzugsweise zwischen 7.500 und 250.000 g/Mol und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 g/Mol. Die Umhüllung weist je nach Herstellungsverfahren unterschiedliche Materialstärken auf, wobei erfindungsgemäße flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt sind, bei denen die Wandstärke der Umhüllung 10 bis 5000 µm, vorzugsweise 20 bis 3000 µm, besonders bevorzugt 25 bis 2000 µm und insbesondere 100 bis 1500 µm beträgt.

Werden Folienbeutel (sogenannte Pouches) als Verpackung gewählt, so weist die wasserlösliche Folie, die die Umhüllung bildet, vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 300 µm, vorzugsweise von 2 bis 200 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 150 µm und insbesondere von 10 bis 100 µm, auf.

Diese wasserlöslichen Folien können nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüsung eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepulvert.

Erfindungsgemäß bevorzugt ist eine Ausführungsform, gemäß der die Umhüllung als ganzes wasserlöslich ist, d. h. sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch beim maschi-

nellen Reinigen, vollständig auflöst, wenn die für das Lösen vorgesehenen Bedingungen erreicht sind. Besonders bevorzugt als ganz wasserlösliche Umhüllungen sind z. B. Kapseln aus Gelatine, mit Vorteil aus Weichgelatine, oder Beutel aus (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder Kugeln aus Gelatine oder (gegebenenfalls teilweise acetalisiertem) PVAL oder aus einem oder mehreren organischen und/oder anorganischen Salzen, vorzugsweise Kugeln aus Weichgelatine. Wesentlicher Vorteil dieser Ausführungsform ist, daß sich die Umhüllung innerhalb einer praktisch relevant kurzen Zeit – als nicht begrenzendes Beispiel lassen sich wenige Sekunden bis 5 min - unter genau definierten Bedingungen in der Reinigungsflotte zumindest partiell löst und damit entsprechend den Anforderungen den umhüllten Inhalt, d. h. das reinigungsaktive Material oder mehrere Materialien, in die Flotte einbringt.

In einer anderen, ebenfalls aufgrund vorteilhafter Eigenschaften bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfaßt die wasserlösliche Umhüllung weniger gut oder gar nicht wasserlösliche oder erst bei höherer Temperatur wasserlösliche Bereiche und gut wasserlösliche oder bei niedriger Temperatur wasserlösliche Bereiche. Mit anderen Worten: Die Umhüllung besteht nicht aus einem einheitlichen, in allen Bereichen die gleiche Wasserlöslichkeit aufweisenden Material, sondern aus Materialien unterschiedlicher Wasserlöslichkeit. Dabei sind Bereiche guter Wasserlöslichkeit einerseits zu unterscheiden von Bereichen mit weniger guter Wasserlöslichkeit, mit schlechter oder gar fehlender Wasserlöslichkeit oder von Bereichen, in denen die Wasserlöslichkeit erst bei höherer Temperatur oder erst bei einem anderen pH-Wert oder erst bei einer geänderten Elektrolytkonzentration den gewünschten Wert erreicht, andererseits. Dies kann dazu führen, daß sich bei bestimmungsgemäßem Gebrauch unter einstellbaren Bedingungen bestimmte Bereiche der Umhüllung lösen, während andere Bereiche intakt bleiben. So bildet sich eine mit Poren oder Löchern versehene Umhüllung, in die Wasser und/oder Flotte eindringen, waschaktive, spülaktive oder reinigungsaktive Inhaltsstoffe lösen und aus der Umhüllung ausschleusen kann. In gleicher Weise können auch Umhüllungssysteme in Form von Mehrkammer-Beuteln oder in Form von ineinander angeordneten Hohlkörpern (z. B. Kugeln: "Zwiebelsystem") vorgesehen werden. So lassen sich Systeme mit kontrollierter Freisetzung der waschaktiven, spülaktiven oder reinigungsaktiven Inhaltsstoffe herstellen.

Zur Ausbildung derartiger Systeme unterliegt die Erfindung keinen Beschränkungen. So können Umhüllungen vorgesehen werden, in denen ein einheitliches Polymer-Material

kleine Bereiche eingearbeiteter Verbindungen (beispielsweise von Salzen) umfaßt, die schneller wasserlöslich sind als das Polymer-Material. Andererseits können auch mehrere Polymer-Materialien mit unterschiedlicher Wasserlöslichkeit gemischt werden (Polymer-Blend), so daß das schneller lösliche Polymer-Material unter definierten Bedingungen durch Wasser oder die Flotte schneller desintegriert wird als das langsamer lösliche.

Es entspricht einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die weniger gut wasserlöslichen Bereiche oder gar nicht wasserlöslichen Bereiche oder erst bei höherer Temperatur wasserlöslichen Bereiche der Umhüllung Bereiche aus einem Material sind, das chemisch im wesentlichen demjenigen der gut wasserlöslichen Bereiche oder bei niedrigerer Temperatur wasserlöslichen Bereiche entspricht, jedoch eine höhere Schichtdicke aufweist und/oder einen geänderten Polymerisationsgrad desselben Polymers aufweist und/oder einen höheren Vernetzungsgrad derselben Polymerstruktur aufweist und/oder einen höheren Acetalisierungsgrad (bei PVAL, beispielsweise mit Sacchariden, Polysacchariden, wie Stärke) aufweist und/oder einen Gehalt an wasserunlöslichen Salzkomponenten aufweist und/oder einen Gehalt an einem wasserunlöslichen Polymeren aufweist. Selbst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß sich die Umhüllung nicht vollständig löst, können so Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung bereitgestellt werden, die vorteilhafte Eigenschaften bei der Freisetzung der wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmitel in die jeweilige Flotte aufweisen.

Das wasserlösliche Hüllmaterial ist vorzugsweise transparent. Unter Transparenz ist im Sinne dieser Erfindung zu verstehen, daß die Durchlässigkeit innerhalb des sichtbaren Spektrums des Lichts (410 bis 800 nm) größer als 20%, vorzugsweise größer als 30%, äußerst bevorzugt größer als 40% und insbesondere größer als 50% ist. Sobald somit eine Wellenlänge des sichtbaren Spektrums des Lichtes eine Durchlässigkeit größer als 20% aufweist, ist es im Sinne der Erfindung als transparent zu betrachten.

Erfindungsgemäße wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmitel, die in transparenten Umhüllungen bzw. Behältnissen verpackt sind, können als wesentlichen Bestandteil ein Stabilisierungsmittel enthalten. Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind Materialien, die die Reinigungsmittelbestandteile in ihren wasserlöslichen, transparenten Umhüllungen vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszenzfarbstoffe erwiesen.

Besonders geeignete Stabilisierungsmittel im Sinne der Erfindung sind die Antioxidantien. Um unerwünschte, durch Lichteinstrahlung und damit radikalischer Zersetzung verursachte Veränderungen an den Formulierungen zu verhindern, können die Formulierungen Antioxidantien enthalten. Als Antioxidantien können dabei beispielsweise durch sterisch gehinderte Gruppen substituierte Phenole, Bisphenole und Thiobisphenole verwendet werden. Weitere Beispiele sind Propylgallat, Butylhydroxytoluol (BHT), Butylhydroxyanisol (BHA), t-Butylhydrochinon (TBHQ), Tocopherol und die langkettigen (C8-C22) Ester der Gallussäure, wie Dodecylgallat. Andere Substanzklassen sind aromatische Amine, bevorzugt sekundäre aromatische Amine und substituierte p-Phenylendiamine, Phosphorverbindungen mit dreiwertigem Phosphor wie Phosphine, Phosphite und Phosphonite, Zitronensäuren und Zitronensäurederivate, wie Isopropylcitrat, Endiol-Gruppen enthaltende Verbindungen, sogenannte Reduktone, wie die Ascorbinsäure und ihre Derivate, wie Ascorbinsäurepalmitat, Organoschwefelverbindungen, wie die Ester der 3,3'-Thiodipropionsäure mit C₁₋₁₈-Alkanolen, insbesondere C₁₀₋₁₈-Alkanolen, Metallionen-Desaktivatoren, die in der Lage sind, die Autooxidation katalysierende Metallionen, wie z.B. Kupfer, zu komplexieren, wie Nitritotriessigsäure und deren Abkömmlinge und ihre Mischungen. Antioxidantien können in den Formulierungen in Mengen bis 35 Gew.-%, vorzugsweise bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 und insbesondere von 0,03 bis 20 Gew.-% enthalten sein.

Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer Stabilisierungsmittel sind die UV-Absorber. UV-Absorber können die Lichtbeständigkeit der Rezepturbestandteile verbessern. Darunter sind organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, wie beispielsweise das wasserlösliche Benzolsulfonsäure-3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-5-(methylpropyl)-mononatriumsalz (Cibafast® H), in 3-Stellung phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet. Besondere Bedeutung haben Biphenyl- und vor allem Stilbenderivate, die kommerziell als Tinosorb® FD oder Tinosorb® FR ex Ciba erhältlich sind. Als UV-B-Absorber sind zu nennen 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate,

z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher; 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester; Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene); Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester; Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon; Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester; Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon oder Dioctyl Butamido Triazone (Uvasorb® HEB); Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion; Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate. Weiterhin geeignet sind 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze; Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze; Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzol-sulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert. Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion sowie Enaminverbindungen. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse, vorzugsweise nanoisierte Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente bereits für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von

der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet.

UV-Absorber können in den wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmitteln in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 2,0 und insbesondere von 0,03 bis 1 Gew.-% enthalten sein.

Eine weitere bevorzugt einzusetzende Klasse von Stabilisierungsmitteln sind die Fluoreszenzfarbstoffe. Zu ihnen zählen die 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methyl-umbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Hetero-cyclen substituierten Pyrenderivate. Von besonderer Bedeutung sind dabei die Sulfonsäuresalze der Diaminostilben-Derivate, sowie polymere Fluoreszenzstoffe, wie sie in der US 5,082,578 offenbart werden.

Fluoreszenzstoffe können in den Formulierungen in Mengen bis 5 Gew.-%, vorzugsweise bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 und insbesondere von 0,03 bis 0,1 Gew.-% enthalten sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die vorgenannten Stabilisierungsmittel in beliebigen Mischungen eingesetzt. Die Stabilisierungsmittel werden in Mengen bis 40 Gew.-%, vorzugsweise bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Wie bereits weiter oben erwähnt, können erfindungsgemäße wasserbasierte flüssige Geschirreinigungsmittel so verpackt werden, daß die Verpackung einerseits wasserlöslich und andererseits dicht schließend, d.h. zur Umgebung hin abgeschlossen ist. Dabei lassen sich erfindungsgemäß zwei Ausführungsformen verwirklichen:

So entspricht es einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, daß die Umfassung(en) abgeschlossen ist/sind und wenigstens ein mit dem wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmittel nicht reagierendes wasserfreies Gas enthält/enthalten, weiter bevorzugt in einer Menge enthält/enthalten, daß der Gesamtdruck innerhalb der abgeschlossenen Umfassung(en) über dem Außendruck liegt, noch weiter bevorzugt um mindestens 1 mbar über dem Außendruck liegt. Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen dieser Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung enthalten wenigstens ein mit dem wasserbasierten flüssigen Geschirreinigungsmittel nicht reagierendes wasserfreies Gas in einer solchen Menge, daß der Gesamtdruck innerhalb der abgeschlossenen Umfassung(en) um mindestens 5 mbar, noch weiter bevorzugt um mindestens 10 mbar, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 mbar bis 50 mbar über dem Außendruck liegt. Ganz besonders im Fall der bevorzugten Ausführungsformen mit deutlich über dem Außendruck liegenden Gesamtdruck innerhalb der Umfassung(en) kann ein Zutritt von Feuchtigkeit bzw. Wasser zum Inneren der Umfassung überraschenderweise reduziert bzw. sogar zuverlässig verhindert werden. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter "Außendruck" der Druck verstanden, der auf der Umgebungsseite der Umfassung(en) herrscht und auf das Äußere der Umfassung(en) wirkt, und zwar zum Zeitpunkt des Befüllens der Umfassung mit dem jeweiligen wenigstens einen wasserfreien Gas.

Erfindungsgemäß kann/können die Umfassung(en) entweder ein wasserfreies Gas enthalten oder können mehrere wasserfreie Gase enthalten. In der Praxis ist die Beaufschlagung der Umfassung(en) mit einem Gas aufgrund der damit verbundenen geringeren Kosten bevorzugt. Unter "wasserfrei" wird dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, daß das/die Gas(e) vor der Verwendung in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portionen sorgfältig getrocknet werden und damit bei Verwendung kein oder nahezu kein Wasser mehr enthalten; ein gegen Null gehender Wassergehalt ist dabei bevorzugt. Der Trockenvorgang kann auf jedem dem Fachmann für diesen Zweck bekannten Weg erfolgen. Ziel ist es, daß die Gase möglichst kein Wasser mehr enthalten, das mit den Komponenten in den Reinigungsmittel-Portionen reagieren könnte und damit zu einer Verschlechterung der Qualität derartiger gegen Feuchtigkeit bzw. Wasser empfindlicher Komponenten führen könnte. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel-Portionen gemäß der Erfindung umfassen als Gas(e) wenigstens ein wasserfreies Gas, das gewählt ist aus der Gruppe N_2 , Edelgas(e), CO_2 , N_2O , O_2 , H_2 , Luft, gasförmige Kohlenwasserstoffe, ganz besonders N_2 , das überall preiswert verfügbar ist und nach an sich

bekannten Methoden vollständig "getrocknet" werden kann. Die genannten Gase sind vorteilhafterweise gegenüber den Komponenten der waschaktiven Zubereitung inert und werden daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mitunter als "Inertgase" bezeichnet.

Gemäß einer weiteren, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Portion ist/sind die Umfassung(en) abgeschlossen und enthalten wenigstens eine Substanz, die bei Reaktion mit Wasser ein mit der/den waschaktiven Zubereitung(en) nicht reagierendes Gas in einer Menge freisetzt, daß der Gesamtdruck innerhalb der geschlossenen Umfassung(en) ansteigt. Von besonderem Vorteil sind solche Reinigungsmittel-Portionen, in denen die in der/den Umfassung(en) enthaltene wenigstens eine Substanz bei Reaktion mit Wasser das wenigstens eine Gas in einer Menge freisetzt, daß der Gesamtdruck innerhalb der geschlossenen Umfassung(en) um mindestens 1 mbar über den Außendruck ansteigt, bevorzugt um mindestens 5 mbar, besonders bevorzugt um einen Wert im Bereich von 5 bis 50 mbar höher liegt als der Außendruck. Diese Ausführungsform ist von besonderem Vorteil dahingehend, daß ihre Herstellung gegenüber derjenigen Ausführungsform, in der das Gas in der abgeschlossenen Umfassung enthalten ist, stark vereinfacht ist, da nur die wenigstens eine Substanz zugegeben werden muß, die bei Kontakt mit Feuchtigkeit/Wasser in der abgeschlossenen Umfassung wenigstens ein Gas erzeugt. Weiter wird etwaige, in die Umfassung eingedrungene Feuchtigkeit gleich von der zur Reaktion mit Wasser befähigten Substanz aufgenommen und umgesetzt und steht daher für eine Verschlechterung der Qualität der Komponenten der waschaktiven Zubereitung nicht mehr zur Verfügung. Denkbar sind auch Mischformen der Reinigungsmittel-Zubereitung, in denen von Anfang an sowohl (wenigstens) ein wasserfreies Gas in der abgeschlossenen Umfassung ist als auch eine mit Wasser zur Reaktion befähigte Substanz enthalten ist. Mit dieser Ausführungsform läßt sich in besonders guter und effizienter Weise die Verschlechterung den Komponenten der erfindungsgemäßen Mittel durch einen Zutritt von Feuchtigkeit oder Wasser verhindern.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die mit Wasser ein Gas freisetzen Substanz Bestandteil der waschaktiven Zubereitung und ist – noch mehr bevorzugt – eine hygroskopische Substanz, die mit den Komponenten der waschaktiven Zubereitung(en) verträglich ist. Dies hat unter anderem den Vorteil, daß diese Substanz(en) Feuchtigkeit oder Wasser dann, wenn diese(s) Zutritt in das Innere der Umfassung erlangt, sofort unter Bildung eines Gases aufnimmt, das den Innendruck innerhalb der Um-

fassung auf einen Wert oberhalb des Atmosphärendrucks erhöht und so überraschenderweise den Zutritt weiterer Feuchtigkeit bzw. weiteren Wassers erschwert oder unmöglich macht.

Beispiele solcher Substanzen sind, ohne daß dies als beschränkend zu verstehen ist, Substanzen, die gewählt sind aus der Gruppe gebundenes Wasserstoffperoxid enthaltende Substanzen, -O-O- Gruppen enthaltende Substanzen, O-C-O- Gruppen enthaltende Substanzen, Hydride und Carbide, weiter bevorzugt eine Substanz ist, die gewählt ist aus der Gruppe Percarbonate (besonders bevorzugt Natriumpercarbonat), Persulfate, Perborate, Persäuren, $M_A M_B H_4$, worin M_A für ein Alkalimetall (besonders bevorzugt für Li oder Na) steht (beispielsweise $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $NaAlH_4$) und M_B für B oder Al steht, oder $M^I C_2$ oder $M^{II} C_2$, worin M^I für ein einwertiges Metall und M^{II} für ein zweiwertiges Metall steht (beispielsweise CaC_2).

Erfindungsgemäß bevorzugt sind Reinigungsmittel-Portionen, in denen das in der/den Umfassung(en) enthaltene wasserfreie Gas, mit dem die Umfassung(en) direkt beaufschlagt werden, gewählt ist aus der Gruppe N_2 , Edelgas(e), CO_2 , N_2O , O_2 , H_2 , Luft, gasförmige Kohlenwasserstoffe oder deren Mischungen. Bevorzugtes Gas – oder zumindest eines der bevorzugt verwendeten Gase – ist N_2 , und zwar aufgrund der Tatsache, daß Stickstoff überall preiswert gewinnbar zur Verfügung steht und gut mit herkömmlichen Mitteln getrocknet werden kann bzw. getrocknet bevorratet werden kann.

Ebenfalls bevorzugt sind gemäß der Erfindung solche Reinigungsmittel-Portionen, in denen das innerhalb der Umfassung von der mit Wasser oder Feuchtigkeit reaktiven Substanz gebildete wenigstens eine Gas gewählt ist aus der Gruppe CO_2 , N_2 , H_2 , O_2 , gasförmige Kohlenwasserstoffe wie insbesondere Methan, Ethan, Propan oder eine Mischung mehrerer der genannten Gase. Die genannten Gase sind vorteilhafterweise gegenüber den Komponenten der waschaktiven Zubereitung inert und werden daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch mitunter als "Inertgase" bezeichnet.

Patentansprüche:

1. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 33 137.1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine oder mehrere redoxaktive Substanzen aus der Gruppe der Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium-, Cobalt- und Cer-Salze und/oder -Komplexe enthält, wobei die Metalle vorzugsweise in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.
2. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe ausgewählt sind aus der Gruppe MnSO_4 , Mn(II)-citrat , Mn(II)-stearat , $\text{Mn(II)-acetylacetonat}$, $\text{Mn(II)-[1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat]}$, V_2O_5 , V_2O_4 , VO_2 , TiOSO_4 , K_2TiF_6 , K_2ZrF_6 , CoSO_4 , $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Ce(NO}_3)_3$.
3. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallsalze und/oder Metallkomplexe in einer Menge von 0,05 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sind.
4. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 33 137.1, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalze und/oder Magnesium- und/oder Zinkkomplexe enthalten.
5. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie unlösliche Zinksalze enthalten, die eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.
6. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure enthalten.
7. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 33 137.1, dadurch gekennzeichnet, daß sie portioniert in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt sind.

8. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche Umhüllung einen Beutel aus wasserlöslicher Folie und/oder ein Spritzgußteil und/oder ein Blasformteil und/oder ein Tiefziehteil umfaßt.
9. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke der Umhüllung 10 bis 5000 μm , vorzugsweise 20 bis 3000 μm , besonders bevorzugt 25 bis 2000 μm und insbesondere 100 bis 1500 μm beträgt.
10. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere Materialien aus der Gruppe Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester und Polyether und deren Mischungen umfaßt.
11. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e), vorzugsweise ein Material aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose, und deren Derivate und deren Mischungen, weiter bevorzugt (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohol (PVAL), umfaßt.
12. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.
13. Flüssige wäßrige maschinelle Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfaßt, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt.

Zusammenfassung:**„Wäßrige „3in1“-Geschirrspülmittel II“**

Die vorliegende Erfindung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel nach der Lehre der DE 101 33 137.1, die im Hinblick auf Korrosionsschutz an Metalloberflächen (insbesondere an Silberoberflächen) und/oder im Hinblick auf den Schutz gläsernen Spülguts vor Glaskorrosion weiter verbessert wurden. Sie betrifft weiterhin vom Verbraucher einfach zu dosierende Angebotsformen der Mittel der Stammanmeldung in geeigneten Verpackungen.